

強磁性半導体に於ける分子磁性ポーラロンの理論

著者	高橋 正雄
号	740
発行年	1981
URL	http://hdl.handle.net/10097/24413

氏名・(本籍)	たか 高	はし 橋	まさ 正	お 雄
学位の種類	理	学	博	士
学位記番号	理博第	740	号	
学位授与年月日	昭和56年	5月	27日	
学位授与の要件	学位規則第5条第1項該当			
研究科専攻	東北大学大学院理学研究科 (博士課程)物理学第二専攻			
学位論文題目	強磁性半導体に於ける分子磁性ポーラロンの理論			
論文審査委員	(主査) 教授 糟谷 忠雄 教授 立木 昌 助教授 柳 瀬 章			

論文目次

序 章

第1章 磁性ポーラン

第2章 分子磁性ポーラン

第3章 磁性ポーラロン状態に於ける電子格子相互作用の効果

第4章 強磁性半導体に於ける捕獲型束縛電子状態

第5章 強磁性半導体に於ける伝導電子と伝導帯

第6章 まとめ

References

Appendix A~F

Table 1

Fig

論文内容要旨

「強磁性半導体に於ける電子状態の理論的研究」が、我々の主題である。

以下、博士論文(「強磁性半導体に於ける分子磁性ポーラロンの理論」)の構成に準じて、その要旨をまとめ、研究の報告にしたい。

まず、磁性半導体とは、如何なる特性を持つ物質で、従来の理論的実験的研究を通じて、何が問題となっているかを明らかにする必要がある。

具体的な物質として、磁性半導体の代表の Eu-カルコゲナイド (EuX ; $\text{X}=\text{O}, \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) の物性を概観しよう。

EuX は、 NaCl 型の結晶構造のイオン結晶で、2 価の Eu^{2+} イオンと X^{2-} イオンから構成されている。 Eu^{2+} イオンには、中心によく局在した 4f 電子が存在し、強い電子内相互作用によって、全スピン角運動量 $S = 7/2$ の磁気モーメントが存在する。隣接する Eu^{2+} イオン同士の磁気モーメント間の相互作用は、通常の高ゼンベルク・モデルが適用される。 EuX の中では、 EuO 、 EuS は、強磁性、 EuSe はメタ磁性、 EuTe は反強磁性を示す。

これらの物質は、純粋な試料では絶縁体であるが、価数の異なるイオンを注入したり、格子欠陥を作ったりすることにより、 Eu^{2+} の 5d 準位から形成される広い幅の伝導帯に電子を入れることができる。結晶中を運動する伝導電子(以下 d 電子とも呼ぶ)は、磁性イオンの局在磁気モーメントとの間に、強い d-f 交換相互作用を引き起こし、それが磁性半導体に於ける伝導現象の異常として観測されている。von Molnar et. al.による Gd-dope した EuO 、 EuS の実験や Oliver et. al.や Shapia et. al による、O-vacancy を含む EuO の実験がその代表例として挙げられる。

我々がこれから扱おうとする磁性ポーラロンは、磁性半導体結晶中の伝導電子が、局在スピン系と強い d-f 交換相互作用をするときに、実現が期待されるものとして、今まで研究されてきた。

元来ポーラロンという概念は、電子がイオン結晶中を運動する際、電子格子相互作用を通して、自分自身の周囲にフォノンの雲をつくり、そのフォノン雲を伴って、運動するというもので、相互作用が強ければ、自分が引き起こしたフォノン雲に自分が束縛され、所謂自縄自縛型ポーラロンが、実現する。

格子系(フォノン)を局在スピン系で置き換え、電子格子相互作用を d-f 交換相互作用で置換してできた概念が、磁性ポーラロンである。即ち、磁性半導体を運動中の電子が、d-f 交換相互作用を通して、周囲に局在スピン偏極を誘起し、逆にそのスピン偏極に束縛されて、自縄自縛型磁性ポーラロンが実現する。

磁性ポーラロンは、磁性秩序やバンド幅 E_0 と d-f 交換相互作用の大きさ IS の比によって、多彩な振舞いが期待される。

EuO, EuS に相当する強磁性半導体(常磁性半導体も含めて)で、 $E_b > IS$ の場合は、既に、Kasuya—Yanase—Takeda によって為された。(以下では、KYT 理論、あるいはその性格上独立体近似と呼ぶ。)KYT によれば、強磁性半導体($E_b > IS$)に於いて、出現が期待される磁性ポーラロンは、格子ポーラロンと比較して、次の様な性格を備えている。

第一に、格子ポーラロンの場合は、温度・磁場依存性が本質的でないのに対して、磁性ポーラロンはその性格上、局在スピン系の状態(秩序)に敏感である。強磁性半導体では、 $T \sim T_c$ 近傍での温度領域で磁性ポーラロン状態の成立が問題となる。

第二に、格子ポーラロンの場合には、格子の歪が充分小さくて、線型近似が有効であるのに対し、磁性ポーラロンの場合には、本質的に非線型効果が重要になり、磁性ポーラロン内部での局在スピン偏極の略飽和現象が起こる。

しかしながら、KYT によって示された自縄自縛型磁性ポーラロンの成立条件は非常に厳しく、実際の磁性半導体 EuO, EuS に於いては、 T_c 近傍の極くわずかの温度領域にしか実験が期待されない。そのため、より安定な形での磁性ポーラロンが模索されていた。

その一つの提案が分子磁性ポーラロンであり、また分子磁性ポーラロンを実験的に検証したとするグループも現われて、分子磁性ポーラロンの性質を理論的に解明することが早急に求められていた。

同時に、KYT によって $E_b > IS$ で正しいとされた独立体近似(分子場近似)に対して、その妥当性を含めて、様々な角度から、検討・改良を加えていく必要があった。

また、従来の磁性ポーラロンの理論では、一切無視されてきた電子格子相互作用も、実際の磁性半導体の中で、磁性ポーラロン状態がどのように安定するかを知る意味で、導入することが求められていた。特に、分子磁性ポーラロンを扱う場合には、イオン結晶中の 2 電子クーロン相互作用が、この電子格子相互作用によって還元されることが重要な意味を持つため、正しい物理的描像を与えてくれる表式を導くことが必要となった。

自縄自縛型磁性ポーラロンは、 $d-f$ 交換相互作用のみが起動力となって局在化した状態であるという点で、理論的に興味がある。しかし、実際の試料では、捕獲型の電子状態の方が出現しやすい。そこで、まずクーロン中心に纏った状態をまず、きちんと調べる。

我々は、独立体近似に基く議論によって、分子磁性ポーラロンの性格とその成立条件を次の様に明らかにした。

- (1)分子磁性ポーラロン(molecular magnetic polaron)は、many valley の物質で実現が考えられ、single の場合と同じく、多くの格子点に拡がる large polaron であり、内部に高いスピン偏極を持ち、 $T \simeq T_c$ で安定である。
- (2)分子ポーラロンが形成されることにより、 $d-f$ 交換相互作用の大きな利得を得るが、他方電子間クーロン相互作用が反形成力となって働く。安定性の議論は、これと f スピン系

の自由エネルギーの和によって為される。(3)分子ポーラロンの成立条件を考えると、 (IS/E_b) が大きければ成立しやすいが、その依存性は小さくなく、 T_c にもあまりよらない。
(4)誘電率の大きいことが、分子ポーラロン形成の必須条件である。

次に我々は、磁性ポーラロンに於ける電子格子相互作用を、Fröhlich ハミルトニアンで導入し、試行ハミルトニアンを用いて計算した。この方法は、2 電子系にも拡張され、『2 電子が遠く離れて運動している場合には、各々の電子は自由格子ポーラロンのエネルギーを持ち、かつ $\frac{e^2}{\epsilon_0 r}$ で相互作用をし』、反対に『電子が接近する極限では、2 電子間に働くクーロン相互作用は、 $e^2/\epsilon_\infty r$ で与えられ、イオン格子系に対しては、2 価の粒子として作用する』という正しい物理像を与える表式を、我々は導いた。これに基づき、磁性ポーラロンに於ける電子格子相互作用の効果が定量的に議論され、次の結論が下された。 $(\epsilon_0, \epsilon_\infty)$ は、各々静的 or 高周波誘電率)

- (1)電子格子相互作用は、磁性ポーラロン状態を、エネルギー的に一層安定化させ、半径を収縮させる。
- (2)分子ポーラロンの成立条件は、 ϵ_∞ よりも ϵ_0 によって決定される。
- (3)実際の強磁性半導体結晶では、EuS($\epsilon_0=11$)よりも、EuO($\epsilon_0=24$)で分子ポーラロンの成立する可能性がある。しかし、EuO は、 T_c が高いため、自縄自縛型磁性ポーラロンは、 T_c の極く狭い温度領域にしか期待されない。

結晶中で実現するのは、自縄自縛型よりもむしろ捕獲型である。我々は強磁性半導体中のクーロン中心に捕獲された電子状態を考察し、定量的議論を行なった。その結果、次の諸点を明らかにした。

- (1) $T \gg T_c$ では、主な束縛力がクーロン引力であり、有効 Bohr 半径と有効 Rydberg で記述される磁気的不純物状態(MIS)が実現する。 $T \simeq T_c$ では、電子は周囲の f スピンを揃え、捕獲型磁性ポーラロン(TMP)が出現する。この状態は、主な束縛力が d - f 交換相互作用である点が特徴である。 $T \ll T_c$ では、周囲に一樣磁化を生ずるため、d - f 交換相互作用による利得を失い、MIS が実現する。
- (2) $MIS \rightleftharpoons TMP$ 転移は、半径の大きな変化を伴い、EuS($\epsilon_0=11$)では連続的であるが、EuO($\epsilon_0=24$)では不連続な変化が予想される。
- (3) $T \simeq T_c$ では、TMP を形成することにより、束縛エネルギーが増大する。このため、不純物強磁性半導体に於ける $T \sim T_c$ での電子の局在化(trapping)が促進され、一種の金属半導体転移が出現する。

最後に、以上の計算の妥当性を検討するために、次のような効果が詳しく調べられた。
まず第一に、試行波動関数形が考察された。この結果、磁性ポーラロンの自由エネルギーは

関数形にあまり依存しないこと、分子磁性ポーラロンの計算では Hartree 近似で充分であることが確かめられた。

第二に、バンド異方性の効果を調べた。 m_l , m_t を通常の縦方向及び横方向のバンド有効質量とすると、 $m^* = 3\sqrt{m_l^2 m_t}$ と取った等方的有効質量は、異方性を考慮したときと近似的に等しい自由エネルギーを与えることが示された。

第三に、d-f 交換相互作用の 2 次の効果を計算した。この効果は、伝導電子状態と磁性ポーラロンの自由エネルギー差 ΔF で見ると、磁性ポーラロンを不安定化させる方向に働く。

第四は、磁性ポーラロンを局在スピン・モーメントと見做した時の自由度から来る効果である。この効果は、磁性ポーラロンを安定化させる。

第一、第二は独立体近似内で残されていた課題であり、第三、第四は独立体近似で取り込まれなかった部分の考察である。これらの範囲で、我々の理論は正当化される。

最後に、スピン系の短距離秩序について触れておく。我々は、G.F.法でこの効果を $T > T_c$ でかつ、伝導電子状態に限って考察したが、磁性ポーラロン状態に対しては、定量的に不完全な形でしか取り込めなかった。今後の課題である。

論文審査の結果の要旨

Eu-カルコゲナイドに典型的に代表される磁性半導体中に存在する伝導電子は母体の(Eu上の)局在スピンの強いd-f交換相互作用を行って母体スピンを伝導電子(Eu-カルコゲナイドに於ても、又他の大部分の磁性半導体に於ても伝導帯の底はd-電子である)のスピンの方向に揃え、そのスピン偏極の雲を伴い乍ら運動する。これを磁性(或いはスピン)ポーラロンと呼ぶ。多くの場合伝導電子は上記のスピン偏極による交換ポテンシャルに落ち込んで自縄自縛型ポーラロンを形成する。この理論的取扱いは既に種々なされているがすべて本質的に分子場近似に基く簡単なモデルを用いている。高橋はこれを現実のEu-カルコゲナイドに対応したブリルアン帯のX点に底を持った異方的な3ヶの伝導帯を用いて異方性の効果を詳しく調べると共に、分子場近似で落された効果に付ても詳細に調べた。特に後者に付てはポーラロンの持つ巨大スピンモーメントの自由度の効果と伝導電子スピンの局在スピンの方向に順応し乍ら動き廻る効果が重要で、特に後者はキュリー点近傍に於て長波長揺動が発達すると共に非常に重要な効果を持つ。更にEu-カルコゲナイドはイオン性も強い結晶であるので通常の格子ポーラロン効果も重要であり、これはスピンポーラロンの自縄自縛型の発生を助けるが、この効果も詳細に調べた。

次に高橋は上記スピン偏極に2ヶの電子が捕獲される分子磁性ポーラロンの可能性に付て詳しく論じた。ここでは特に2電子間クーロン相互作用の取扱いが最も重要となるが、多重底異方性バンドの特徴を生かした電子間相関効果と電子-格子相互作用による電子間クーロン力の遮蔽がその重要な問題である。高橋はこれらの問題を従来より遙かに進んだ方法を開発して詳細に論じ、分子磁性ポーラロンの存在条件に付ての重要な知見を得た。

更に高橋は現実の系に於てはこれら自縄自縛型ポーラロンは容易に格子欠陥に捕えられて捕獲型ポーラロンを形成する事実を踏えてクーロン型荷電不純物に捕えられた磁性ポーラロンの性質をも詳しく論じ特に温度により広がった電荷捕獲型不純物状態から縮んだ磁性ポーラロンの不純物状態への転移及びそれに伴った金属-非金属転移の機構をも詳しく調べた。

以上、高橋は磁性ポーラロンの問題を詳細に理論的に研究し、この方面の研究に重要な寄与をなした。よって高橋提出の論文は理学博士の学位論文として合格と認める。